

35.C15871



PATENT APPLICATION

1714

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#4

In re Application of:)
YOSHIHIKO KIKUCHI) Examiner: Not Yet Assigned
Application No.: 09/976,103) Group Art Unit: 1714
Filed: October 15, 2001)
For: RESIN COMPOSITE, METHOD)
FOR PRODUCING THE SAME)
AND ARTICLES CONSISTING)
OF THE SAME) December 27, 2001

REC-1700

JAN 4, 2002

TC 1700

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

2000-316089, filed October 17, 2000.

RECEIVED
JAN 02 2002
TC 1700

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Sarah M. Chan
Attorney for Applicant

Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 227435 v 1



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年10月17日

出願番号

Application Number:

特願2000-316089

出願人

Applicant(s):

キヤノン株式会社

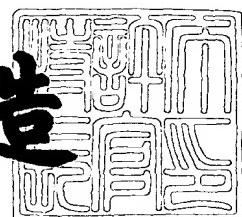
RECEIVED
JAN 15 2002
TC 1700

RECEIVED
JAN 02 2002
TC 1700

2001年11月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3098701

【書類名】 特許願

【整理番号】 4146023

【提出日】 平成12年10月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08B 03/00
C08G 83/00

【発明の名称】 樹脂組成物、該樹脂組成物の製造方法、該樹脂組成物からなる成形体、該成形体を加工してなる衝撃緩衝材及びローラー

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 菊池 良彦

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物、該樹脂組成物の製造方法、該樹脂組成物からなる成形体、該成形体を加工してなる衝撃緩衝材及びローラー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 糖類化合物と二官能性脂肪族化合物の交互共重合体である高分子化合物からなるネットワーク間隙に可塑剤を内包することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 前記糖類化合物が、グルコース、グルコースの2～6量体からなるオリゴ糖、又はそれらの誘導体のうち少なくとも一つである請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 前記グルコース、グルコースの2～6量体からなるオリゴ糖、又はそれらの誘導体が、紙を分解して得られたものである請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 前記グルコース、グルコースの2～6量体からなるオリゴ糖、又はそれらの誘導体が、澱粉を分解して得られたものである請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項5】 前記二官能性脂肪族化合物が、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸エステル、脂肪族ジカルボン酸クロリド及び脂肪族ジイソシアナートのいずれかである請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項6】 前記可塑剤が、シリコーン油、変性シリコーン油、ポリアルキレングリコール、パラフィン及び脂肪酸誘導体の少なくともいずれか一つである請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項7】 前記脂肪酸誘導体が、糖類化合物と二官能性脂肪族化合物の交互共重合体である高分子化合物中の脂肪酸部位と同一の酸根を有する脂肪族ジカルボン酸、又はそのエステルである請求項6に記載の樹脂組成物。

【請求項8】 前記脂肪酸誘導体が、食用油から得られたものである請求項6に記載の樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物を製造する

ための製造方法であって、シリコーン油、変性シリコーン油、ポリアルキレンジリコール、パラフィン及び脂肪酸誘導体の少なくともいずれか一の可塑剤を含む溶液中で、糖類化合物と二官能性脂肪族化合物の交互共重合体である高分子化合物からなるネットワークを生成させることを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物を加工して得られたものであることを特徴とする成形体。

【請求項11】 請求項10に記載の成形体を加工してなることを特徴とする衝撃緩衝材。

【請求項12】 請求項10に記載の成形体を加工してなることを特徴とするローラー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、古紙や廃糖蜜等の廃資源を原料とし、プラスチック材料として活用できる樹脂組成物、該樹脂組成物の製造方法、該樹脂組成物からなる成形体、該成形体を加工してなる衝撃緩衝材及びローラーに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、森林資源の豊富でない我が国においては、古紙の回収・再利用が積極的に進められており、旧来より、新聞紙や段ボール紙等は、再生紙として再利用するシステムが定着している。しかし、近年の複写機やプリンタの飛躍的な普及に伴い、消費が急増しているコピー用紙や印刷用紙については古紙の利用率が低く、又、紙のリサイクルは、より低い品種への段階的リサイクルが基本であり、現状のままでは古紙全体としては需要に限界がある。OA化の進展に伴って紙ゴミはますます増大する傾向にあり、近年の廃棄物問題の一つとして、余剰古紙の増大が挙げられている。従って、再生紙以外の形態に古紙を活用することは極めて有意義であり、特に、プラスチック材料へ変換することは、利用可能範囲を拡大できる望ましい形態である。

【0003】

又、古紙以外の植物由来の廃資源としては、製糖や醸造における圧搾滓や、精製後に残る廃糖蜜がある。廃糖蜜は、難消化性の糖を含む等の理由で、食用には必ずしも適さない。このような植物系高分子である多糖類を化学修飾した化合物の一部には、プラスチック材料となり得るものもあるが、物性の多様性には乏しく、特に、ゴムの代替材料になるようなものは知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、古紙や廃糖蜜のような植物系の廃資源を原料として有効に活用することで、ゴムのような弾性と柔軟性とを有する有用な材料となり得る樹脂組成物、該樹脂組成物の製造方法、該樹脂組成物からなる成形体、該成形体を加工してなる衝撃緩衝材及びローラーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、糖類化合物と二官能性脂肪族化合物の交互共重合体である高分子化合物のネットワーク間隙に可塑剤を内包することを特徴とする樹脂組成物である。

本発明の好ましい形態としては、樹脂組成物の構成材料である糖類化合物として、グルコース、グルコースの2～6量体からなるオリゴ糖、又はそれらの誘導体のうち少なくとも一つを用いること、特に、これらの糖類化合物が、紙又は澱粉を分解して得られるものを使用する形態が挙げられる。

【0006】

又、本発明の好ましい形態としては、樹脂組成物の構成材料である二官能性脂肪族化合物として、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸エステル、脂肪族ジカルボン酸クロリド及び脂肪族ジイソシアナートのいずれかを用いる形態が挙げられる。

更に、本発明の好ましい形態としては、上記に挙げたような糖類化合物と二官能性脂肪族化合物を用いて得られる交互共重合体である高分子化合物からなるネットワーク間隙に内包される可塑剤として、シリコーン油、変性シリコーン油、ポリアルキレングリコール、パラフィン及び脂肪酸誘導体の少なくともいずれか

一つを用いる形態が望ましく、特に、上記脂肪酸誘導体が、前記高分子化合物中の脂肪酸部位と同一の酸根を有する脂肪族ジカルボン酸、又はそのエステルであるもの、或いは、上記脂肪酸誘導体が食用油から得られるものである形態が望ましい。

【0007】

又、本発明は、上記したような樹脂組成物を製造するための製造方法であって、シリコーン油、変性シリコーン油、ポリアルキレングリコール、パラフィン及び脂肪酸誘導体の少なくともいずれか一つの可塑剤を含む溶液中で、糖類化合物と二官能性脂肪族化合物の交互共重合体である高分子化合物からなるネットワークを生成させることを特徴とする樹脂組成物の製造方法である。

更に、本発明は、上記に挙げた樹脂組成物を加工して得られたものであることを特徴とする成形体、又、該成形体を加工してなることを特徴とする衝撃緩衝材、及び、該成形体を加工してなることを特徴とするローラーである。上記成形体は、本発明の樹脂組成物を加熱及び加圧等の加工方法により製造され、得られる成形体はゴム状の成形体となり、特に、該ゴム状成形体を加工してなる衝撃緩衝材及びローラーは有用なものとなる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明者らは、古紙の活用を考える場合に、紙の主成分であるセルロースや、澱粉の主成分のアミロース、アミロペクチン等が、いずれもグルコースの多量体であることに注目し、セルロース等を化学的に分解して得られる糖類化合物（グルコース、オリゴ糖等）を、糖環と同程度の炭素数を有する二官能性の脂肪族誘導体と共に重合することで、古紙や澱粉等を高分子化合物に変換することが可能となることを知見した。かかる方法によれば、原料である糖多量体の主鎖構造が改變するため、その物性を大きく変えることができる。又、原料である糖多量体の化学的分解を伴う上記の方法によれば、水に不溶な夾雑物を分離しながら、単糖、オリゴ糖を選択的に得るので、再生紙化が難しい低質古紙や植物系の圧搾津等を活用する場合に極めて有効である。

【0009】

更に、本発明者らは、上記のような、糖を主鎖内に有する高分子化合物について検討を重ねていった結果、該高分子化合物が糖部分において分岐及び架橋を成すことによって形成された三次元的なネットワーク中に、可塑剤的な成分、即ち、柔軟な中長鎖を有する揮発性のない低分子又は高分子が取り込まれた状態となっている場合には、得られる高分子化合物が、ゴム的な弾性と柔軟性を良好に示す樹脂組成物となることを見いだして本発明に至った。即ち、本発明の樹脂組成物から成る成形体は、原料として古紙や廃糖蜜等を用いることができるので、これらの植物系廃資源の活用が図れる。更に、本発明の樹脂組成物から成る成形体は、既存のゴム材料の代替品として使用が可能な特性を有するので、広範囲に利用することができ、用途の拡大が期待できる。

【0010】

(構成と製造方法)

本発明の樹脂組成物で使用する糖類化合物は、グルコース及びグルコース単位からなるオリゴ糖（数個の单糖がグリコシド結合によって脱水縮合したもの）が好ましいが、他の单糖（マンノース、ガラクトース等）及びそれらを含むオリゴ糖でもよく、又、オリゴ糖の結合様式（ α 、 β ）についても、必ずしもこれを限定するものではない。オリゴ糖については、特に6糖以下のものを使用することが望ましい。7糖以上のものを用いると、目的とする高分子化合物がより硬くなり、成形体が柔軟性を欠くおそれがある。これら糖類化合物は、その水酸基の一部が、アルキル基やアシル基等で置換されているものでもよい。

【0011】

本発明の樹脂組成物において、上記に挙げたような糖類化合物と共に重合を行わせる二官能性脂肪族化合物としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸エステル、脂肪族ジカルボン酸クロリド及び脂肪族ジイソシアナート等が挙げられる。

可塑剤となる成分は、例えば、シリコーン油、変性シリコーン油、パラフィン（固体パラフィン、流動パラフィン）及び脂肪酸誘導体等が好適である。その耐水性が高く要求されない用途に適用する場合には、可塑剤となる成分として、ポ

リエチレンギリコール等のポリアルキレンギリコールを用いることができる。

【0012】

上記に挙げた可塑剤となる脂肪酸誘導体としては、例えば、炭素数8～18のモノカルボン酸、ジカルボン酸、及びそれらのエステル等が挙げられるが、これに限定されるものではない。しかし、これらの脂肪酸誘導体が、主鎖である高分子化合物を構成する脂肪酸部位と同一の酸根を有する脂肪族ジカルボン酸、又はそのエステルである場合は、主鎖合成時に、脂肪酸側の前駆体を過剰に使用（若しくは、糖類化合物を減少）するだけで目的とする樹脂組成物を簡便に得ることが可能であり、有用性が高いので好ましい。又、食用油の主成分であるオレイン酸トリグリセリド等のエステルや、それらを鹺化して得られる脂肪酸を用いることが可能であり、このことは、本発明が、食用廃油を再利用する手段として有用なものであることを示している。

【0013】

本発明の樹脂組成物は、上記に挙げた成分を用い、以下に挙げる製造方法により容易に合成することができる。

先ず、可塑剤を含む溶液中で、必要であれば適宜な触媒の存在下、糖類化合物と二官能性脂肪族誘導体との共重合を行って、架橋を有する高分子化合物を作製する。この際、形成される高分子化合物からなる3次元的なネットワークの間隙に可塑剤と溶媒が取り込まれ、ゲルを形成する。続いて、得られたゲル中より溶媒及び不要物を、洗浄や乾燥等の方法で除去することで、目的とする樹脂組成物を得る。又、別の方法としては、反応性末端（例えば、酸末端等）を有する該高分子化合物の低分子量体を予め合成しておき、これを前記可塑剤と混練した後、加熱等により架橋を行い、目的とする樹脂組成物を得る方法が挙げられる。

【0014】

本発明者らの検討によれば、糖類化合物と二官能性脂肪族誘導体との共重合を行って本発明の樹脂組成物を形成した場合に、その特性がゴム状となるのに適した架橋が行われるようにするために、共重合の際に、糖類化合物に対して二官能性脂肪族誘導体を過剰に用いることが有効であることがわかった。更に、必ずしもこの限りではなく、共重合体である高分子化合物に対する貧溶媒を適宜に用

いることで、最適な架橋を誘導し易くなることを見いだしている。その際に使用できる貧溶媒としては、例えば、アセトニトリル、トルエン、キシレン、ジオキサン等が挙げられる。これらの貧溶媒は、良溶媒であるN,N-ジメチルホルムアミド等と組み合わせて用いることもできる。又、使用する溶媒としては、可塑剤の溶解又は分散が良好であるものを適宜に選択して組み合わせて用いることが望ましい。

本発明の樹脂組成物は、用途に応じて、更に、色材、安定剤及びフィラー等が添加されていてもよい。

【0015】

上記のようにして得られる本発明の樹脂組成物は、加熱及び加圧により結着が可能であるので、金型等において圧縮成形を行う等の加工方法によって、任意の形状のゴム状成形体を得ることができる。又、得られた成形体は、刃物による裁断が可能であるので、成形後に所望の形状に加工することで、各種製品とともにできる。

本発明の樹脂組成物からなる成形体は、従来より知られているゴム材料と同様な弾性と柔軟性を有し、且つ、適当な圧力印加に対する変形と圧力解除後の復元を示すため、例えば、衝撃緩衝材として、或いは、搬送や圧着のためのローラー等に好適である。

【0016】

(分解糖化)

古紙や植物系の圧搾滓等を原料として活用する場合に、これらを化学的に分解することにより、構成成分として含まれるセルロースの β 1→4結合を切断して、グルコース(单糖)、セロオリゴ糖(2~6糖)を水溶性成分として得ることができる。このような分解糖化の具体的な方法としては、古紙や植物系の圧搾滓等を、例えば、希塩酸、希硫酸等の希酸による酸分解、セルラーゼ等の酵素による酵素分解、高温高圧水による分解等が挙げられる。澱粉或いは澱粉系の糖蜜等を原料として活用する場合も、上記と同様の方法が用いられる。上記の古紙や植物系の圧搾滓等や澱粉或いは澱粉系の糖蜜等の原料は、上記した各種の分解の結果、各種グルコースやマルトース(2糖)を始めとするマルトオリゴ糖が得られ

る。酵素による分解の際には、アミラーゼ等が用いられる。

【0017】

又、本発明の樹脂組成物を構成する高分子化合物は、多価アルコールである糖類化合物と、二官能性脂肪族化合物とのエステル反応によって得られるポリエステルであるため、加水分解によるエステル結合の切断によって解重合を行うことができ、糖と脂肪酸を分解生成物として与える。即ち、このことは、上記のような高分子化合物からなる本発明の樹脂組成物は、その成形品や該成形品の廃棄物を原料として再利用することが可能なものであることを示している。上記の場合の加水分解には、水酸化ナトリウム水溶液、又は、リパーゼ及びエステラーゼ等の酵素を用いることが望ましい。

【0018】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

<実施例1－シリコーン油内包系>

ジオキサン200mlに、グルコース10g、シリコーン油(SRX310、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)10ml、ピリジン30mlを混合して激しく攪拌を行いながら、窒素雰囲気下で70℃に加熱した。ここへ、セバシン酸クロリド20mlをN,N-ジメチルホルムアミド100mlに希釈したものを滴下し、30分間攪拌し、共重合させた。次に、生成したゲルを水で3回洗浄し、その後に乾燥させることで溶媒及び不要物を除き、本実施例の樹脂組成物である無色の、もち状固体18gが得られた。

【0019】

<実施例2～6>

各原料成分を表1に示したものに換えた以外は実施例1と同様の方法で合成を行ったところ、いずれも無色又は微黄色の、もち状固体が得られた。

【0020】

【表1】

表1：実施例2～6で使用した各原料成分

実施例	糖類化合物	二官能性脂肪酸誘導体	可塑剤
2	グルコース	アゼライン酸クロリド	シリコーン油 (実施例1と同じ)
3	グルコース	ヘキサメチレンジイソシアナート	シリコーン油 (実施例1と同じ)
4	グルコース	セバシン酸クロリド	塊状パラフィン
5	グルコース	セバシン酸クロリド	食用サラダ油
6	マルトース	セバシン酸クロリド	流動パラフィン

【0021】

<実施例7－過剰脂肪酸内包系>

アセトニトリル200mlに、グルコース5g及びピリジン30mlを混合し、窒素雰囲気下で70℃に加熱した。ここへ、セバシン酸クロリド20mlをN,N-ジメチルホルムアミド100mlに希釈したものを滴下し、30分攪拌して共重合させた。次に、生成したゲルを水に12h浸漬し、洗浄及び乾燥した結果、本実施例の樹脂組成物である無色のもち状固体12gが得られた。

【0022】

<実施例8－古紙からの合成>

段ボール紙（両面、Aフルート）を5mm角に裁断し、その100gを酵素溶液3リットルに投入し、45℃で6h攪拌して酵素分解した。この際、酵素溶液として、セルラーゼ（マイセラーゼTP60、明治製菓製）10gを酢酸／酢酸ナトリウム水溶液（pH4.5）3リットルに溶解したものを用いた。反応後、メタノール200mlを加えた後、不溶性残渣を濾別し、更に、イオン交換樹脂カラム（アンバライトIR-120B、オルガノ製）50cmを通過させ、溶媒留去と乾燥を行って、グルコース、セロビオース、セロトリオースを主成分とする糖混合物である微黄色粉末64gを得た。

この糖混合物50gを実施例1と同様の方法で、セバシン酸クロリドと共に重合させ、シリコーン油を内包させた結果、本実施例の樹脂組成物である微褐色固体55gが得られた。

【0023】

<実施例9及び10-混練・後架橋による方法>

グルコース5g、アジピン酸2g、無水酢酸6mlを混合し、120℃で1h攪拌を行った。ここへ、塩化亜鉛0.5gを混合し、50mmHgの減圧下で攪拌した。1h後にアジピン酸2gを追加し、50mmHgの減圧下で更に攪拌した。得られたペーストを水中に投入し、碎きながら洗浄して、褐色粉末8gを得た。この粉末2gに、ポリエチレングリコール(数平均分子量600)2g、又は、アミノ変性シリコーン油(TSF4703、東芝シリコーン製)2gを夫々加え、夫々120℃で混練し、1時間静置で加熱した。この結果、いずれも、ゴム状の固体が得られた。

【0024】

<実施例11~20-成形>

実施例1~8で得られたもち状固体(各1g)を、円筒形の金型(円筒形、内寸、直径2cm、深さ3mm)を用い、180℃、2MPaで圧縮成形した。この結果、いずれの場合も稠密で、弾性及び柔軟性を有する成形体が得られた。

【0025】

<実施例21-緩衝材>

実施例1の樹脂組成物を得たと同様の方法で、もち状固体120gを合成した。得られたもち状固体を、180℃に熱したホットプレート上で紐状に伸ばし、その後、5mm程度の大きさに裁断していくことにより、ペレット状の緩衝材を作製した。

【0026】

<実施例22-ローラー>

実施例7の方法で得られたもち状固体50gを、20cm×20cm×1mm厚のシート状に圧縮成形(180℃、3MPa、金型なし)し、そのまま加熱された熱板上でアルミニウム製パイプ(直径2cm)に巻き付けて圧着し、その後

に急冷することにより、ローラーを作製した。

【0027】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、古紙や廃糖蜜のような植物系の廃資源を原料として有効に活用でき、しかも、その特性が、ゴムのような弾性と柔軟性とを有するため、広範な利用が期待できる有用な材料となり得る樹脂組成物、更には、該樹脂組成物の製造方法、該樹脂組成物からなる成形体、該成形体を加工してなる衝撃緩衝材及びローラーが提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 古紙や廃糖蜜のような植物系の廃資源を原料として有効に活用することで、ゴムのような弾性と柔軟性とを有する有用な材料となり得る樹脂組成物、該樹脂組成物の製造方法、該樹脂組成物からなる成形体、該成形体を加工してなる衝撃緩衝材及びローラーを提供すること。

【解決手段】 糖類化合物と二官能性脂肪族化合物の交互共重合体である高分子化合物のネットワーク間隙に可塑剤を内包することを特徴とする樹脂組成物、該樹脂組成物の製造方法、該樹脂組成物からなる成形体、該成形体を加工してなる衝撃緩衝材及びローラー。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社